

AC

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-210504

(43)Date of publication of application : 20.08.1996

(51)Int.Cl.

F16J 9/26

C23C 4/10

F02F 5/00

(21)Application number : 07-014287

(71)Applicant : NIPPON PISTON RING CO
LTD

(22)Date of filing :

31.01.1995

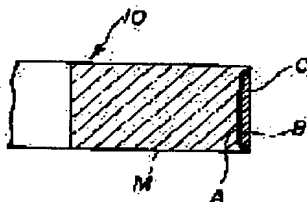
(72)Inventor : MASUYAMA TETSUO

(54) PISTON RING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a piston ring which can be used for an automobile diesel engine or a marine diesel engine in which improved corrosion resistance and counterpart attack resistance are required.

CONSTITUTION: A composite spray deposit C comprises a first layer A as an under coat of 20-80% Cr₃C₂ residual Ni-Cr and a second layer B as a top coat which contains Co group having Mo, Cr for its main component or Ni group slide surface material or that in which 50weight% or less Cr₃C₂ is dispersed in it as hard grain is formed on a base material M of at least an outer peripheral slide surface of a piston ring 10 by high velocity oxygen flame coating(HVOF).



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-210504

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 8 月 20 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 1 6 J 9/26		D		
C 2 3 C 4/10				
F 0 2 F 5/00		G		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-14287

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 1 月 31 日

(71) 出願人 390022806

日本ピストンリング株式会社

東京都千代田区九段北 4 丁目 2 番 6 号

(72) 発明者 増山 哲男

栃木県下都賀郡野木町野木 1111 番地 日本

ピストンリング株式会社栃木工場内

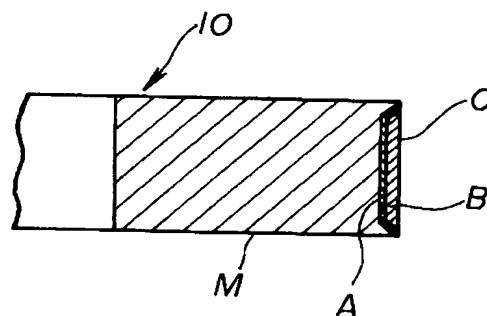
(74) 代理人 弁理士 川上 肇

(54) 【発明の名称】 ピストンリング

(57) 【要約】

【目的】 高度の耐腐食性及び耐相手攻撃性が要求される自動車ディーゼルエンジン又は船用ディーゼルエンジンに使用することができるピストンリングを提供する。

【構成】 ピストンリング 10 の少なくとも外周摺動面の母材 M に、高速酸素火炎 (HVOF) 溶射により、20 ~ 80 % Cr₂ C₂ 残 Ni - Cr からなるアンダーコートとしての第 1 層 A と、Mo、Cr を主成分とするコバルト基、もしくはニッケル基摺動面材料からなる又は更にそれに硬質粒子として Cr₂ C₂ を 50 重量% 以下分散させたものからなるトップコートとしての第 2 層 B とから構成される複合溶射皮膜 C を形成した。



10 : ピストンリング
A : 第 1 層
B : 第 2 層
C : 溶射皮膜
M : 母材

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも外周摺動面に溶射皮膜が高速酸素火炎（HVOF）溶射により形成されたピストンリングであって、前記溶射皮膜はアンダーコートとしての第一層とトップコートとしての第二層からなり、前記第一層はCr₃C₂ 20～80重量%とNi-Cr合金残部とからなり、前記第二層はMo、Crを主成分とするコバルト基もしくはニッケル基摺動面材料（デロステライト社商品名トリバロイ）とからなることを特徴とするピストンリング。

【請求項2】 第二層は硬質粒子としてCr₃C₂ 粒子を50重量%以下分散していることを特徴とする請求項1記載のピストンリング。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は少なくとも外周摺動面に溶射皮膜が形成された内燃機関用ピストンリングの改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 内燃機関用ピストンリングの耐摩耗性を向上するため、特開平3-172681号公報は、少なくともその外周摺動面母材上に、Ni-Cr合金と、Cr₃C₂とからなる単層の溶射皮膜をプラズマ溶射によって形成することを提案している。また、又特開平6-256786号公報はモリブデン、クロムを主成分とするコバルト基もしくはニッケル基摺動面材料、又は、クロム、コバルト、ニッケルを主成分とする鉄基摺動面材料の単層溶射皮膜をレーザ溶射又は減圧プラズマ溶射にレーザ照射を併用したレーザ・プラズマハイブリッド溶射によって形成することを提案している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、プラズマ溶射法によって密着性に優れた高緻密性の溶射皮膜を形成することは困難であり、形成された溶射皮膜は耐剥離性が低く、空孔が多いため、油膜破断が発生しやすく、耐相手攻撃性に劣るという問題があった。又、プラズマ溶射法は粉末が約10000度以上の炎にさらされるため、熱分解したり、気化したりして、溶射材本来の特性が発揮できないおそれがある。

【0004】 さらに、プラズマ溶射ガンは溶射粉末を炎の噴出方向に対して直角に近い角度で供給するため、溶射粒子の溶射皮膜内での分散にばらつきを生ずるという問題があった。本発明は上記問題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、密着性が高く、緻密で空孔がきわめて少ない溶射皮膜であって、耐摩耗性及び耐相手攻撃性に優れ、溶射によって溶射材本来の特性が失われるおそれのない溶射皮膜をピストンリングの外周摺動面に形成することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するた

め、本発明が採用する手段は、図1及び図2に示すように、凹形又は凸形にしたピストンリング母材Mの外周摺動面に、アンダーコートとしての第一層Aと、トップコートとしての第二層Bとからなる溶射皮膜Cを、それぞれ高速酸素火炎（HVOF）溶射によって形成したことにある。第一層の溶射材は、Cr₃C₂とNi-Cr合金（20～80重量%Cr₃C₂、残NiCr）、好ましくはCr₃C₂ 50重量%と残部Ni-Cr合金からなり、第二層Bの溶射材は、Mo、Crを主成分とするコバルト基もしくはニッケル基摺動面材料（デロステライト社商品名：トリバロイ）とするが、更に必要に応じ硬質粒子としてCr₃C₂ 粒子を50重量%以下分散させたものでもよい。

【0006】 高速酸素火炎（HVOF）溶射は図3に示すメテコ社製ダイヤモンドジェットガン（商品名）を用いて実施する。ガン20は二重構造のノズル21と、そのノズルに外嵌したエヤキャップ23と、そのエヤキャップを支持するエヤキャップボディ24からなる。ノズル21は内側がインサート25、外側がシェル26である。インサート25の内部中央にパウダーインジェクター22が挿入され、その内部に窒素ガスで搬送された溶射材粉末が送入される。パウダーインジェクター22とインサート25の間の環状空隙に送入された圧縮空気が溶射材粉末をガン20から噴出させる。

【0007】 インサート25とシェル26の間の環状空隙に酸素-プロパン、又は酸素-プロピレン、又は酸素-水素の燃焼用ガスが送入され、そのガスはガン20から噴出し、出口で点火する。点火したガスは2700℃程度の円筒形火炎を形成して同じく噴出する溶射材粉末を包む。この火炎により溶射材粉末は均一に加熱されて熔融する。熔融した溶射材粉末は800m/s以上の高速でピストンリング外周摺動面母材に衝突する。衝突した溶射材粉末は瞬時に偏平化し、母材温度まで急冷し、そこに溶射皮膜を形成する。シェル26とエヤキャップ23の間の環状空隙にも圧縮空気が圧入される。この圧縮空気は火炎を包み、ガン20を冷却する。

【0008】 溶射材粉末は火炎軸と同方向の軸心方向に供給されるため、粉末粒子は均一に分散する。粉末粒子は800m/s以上の高速火炎により高速で母材に衝突して皮膜を形成するため、緻密性及び密着性が高く、きわめて空孔の少ない皮膜となる。トリバロイは相手攻撃性が低い、トリバロイ単独の溶射皮膜は、剥離しやすく母材の腐食を防止することができない。特に腐食性の高い船用ディーゼルエンジンは母材と溶射層との境界での腐食が顕著であり、溶射層の剥離が発生しやすい。これを防止するため、耐摩耗性及びバリアー性の高いCr₃C₂とNi-Cr合金溶射層をアンダーコート

【0009】

【作用】高速酸素火炎(HVOF)は火炎温度が2700℃程度と比較的低温であるため、溶射材粉末が熱分解又は気化するおそれは少なく、溶射材は本来の特性を維持し発揮する。第一層のCr₃C₂とNi-Cr合金は耐摩耗性及び耐スカフティング性に優れているから、たとえば第二層の摩滅により第一層が露出しても、ピストンリングの耐摩耗性及び耐スカフティング性は維持される。しかし、Cr₃C₂が20重量%未満の場合は耐摩耗性、耐スカフティング性が劣り、又、80重量%を超えると、相手攻撃性が高くなり、ライナの表面を損傷するので、第一層の溶射材粉末はCr₃C₂ 20~80重量%、残部Ni-Cr合金とする。トップコートとしての第二層の溶射材粉末は耐摩耗性及び耐スカフティング性に優れ、かつ相手攻撃性の低いトリバロイト800(商品名)とするが、ライナ側の耐久性により、硬質粒子のCr₃C₂粉末を分散させて自己摩耗性を向上することが望ましい。しかし、Cr₃C₂粉末を50重量%以上分散させると、比較的硬質な鋳鉄製、例えばボロン鋳鉄製ライナでも損傷するから、Cr₃C₂粉末の分散量は50重量%以下とする。尚、必要に応じトリバロイト400(商品名)又はトリバロイト700(商品名)を用いることもできる。

【0010】

【実施例】本発明のピストンリングを各種のテストによって説明する。同一ピストンリング用鋳鉄材の母材上に次の4種類の皮膜を形成してテスト片とした。

テスト片No. 1(比較例):クロムメッキ皮膜(300μm)

テスト片No. 2(比較例):単層溶射皮膜(300μm)

Cr₃C₂:50%、Ni-Cr:50%、

テスト片No. 3(比較例):単層溶射皮膜(300μm)

トリバロイト800

テスト片No. 4(実施例):複層溶射皮膜(350μm)

第一層 Cr₃C₂:50%、Ni-Cr:50%(50μm)

第二層 トリバロイト800(300μm)

溶射皮膜は高速酸素火炎(HVOF)溶射によるものであり、図3に示すガンを使用して形成した。その溶射条件は次のとおりである。

【0011】燃焼ガス:酸素-プロパン

溶射材粉末:

Cr₃C₂:50%、Ni-Cr:50%:

メテコ ダイアマロイ3006(商品名)、-45+10μm(#325アンダー)

トリバロイト800:

メテコ ダイアマロイ3001(商品名)、-45+10μm(#325アンダー)

昭和電工トリバロイト800(商品名)、-45+10μm(#325アンダー)

組成(重量%):Mo:28.2%、Cr:17.4%、Ni:0.8%、Si:3.4%、C:0.04%、Co:残部

各テスト片について各種の評価試験を実施した。

耐腐食性試験:各テスト片を0.5%H₂SO₄水溶液に浸漬し、浸漬期間と皮膜の剥離脱落の有無を調査した。結果は図4に示すとおりであり、14日間の浸漬後、比較例テスト片No. 1、No. 2、実施例テスト片No. 4は皮膜が全く剥離しなかったが、比較例テスト片No. 3は浸漬2日後に剥離した。したがって、比較例テスト片No. 1、No. 2、実施例テスト片No. 4の耐腐食性は良好であるが、比較例No. 3の耐腐食性は不良である。

耐摩耗性及び耐相手攻撃性試験:図7に模式的に示すアムスラー型摩耗試験機により、各テスト片と相手材の摩耗量を測定した。摩耗試験機の容器15内には潤滑油14が溜められており、摩耗試験用の相手材12が潤滑油14に部分的に浸されている。相手材12は円板状もしくはローラ状のものであり、一定の速度で回転している。この状態で、テスト片11を相手材12の外周面に接した状態で回転軸に垂直に押圧し、摩耗の程度を測定したものである。

【0012】測定条件は以下の通りである。

周速:1m/s

荷重:60Kg

潤滑油:軸受油(日本石油 スピノックスS2)

油温:室温(25℃±10℃)

摩擦時間:100時間

相手材:ターカロイ(日本ピストンリング(株)の商品名として知られているボロン鋳鉄)

測定結果は図5に示す通りであった。

【0013】この図から、耐摩耗性は順位1が比較例テスト片No. 2、順位2が比較例テスト片No. 3、実施例テスト片No. 4、順位3が比較例テスト片No. 1であることがわかる。又、比較例テスト片No. 1、No. 2の相手材摩耗量は大きく、比較例テスト片No. 3、実施例テスト片No. 4の相手材摩耗量は小さいから、耐相手攻撃性については、比較例テスト片No. 1、No. 2は不良であり、比較例テスト片No. 3、実施例テスト片No. 4は良好である。

耐スカフティング性試験:各テスト片の耐スカフティング性を、図8に模式的に示す回転式平面滑り摩擦試験機により測定した。摩擦試験機は、一定速度で回転する相手材12の回転面に、テスト片11を一定時間、所定の面圧(P)で圧接し、スカフティングの発生した時の面圧を限界面圧として測定したものである。圧接操作は、初期面圧を25Kgfとし、面圧を30分後に50Kgf、それから5分毎に10Kgfずつ漸次増加させていく方法で行われた。

【0014】測定条件は以下の通りである。

滑り速度：5m/sec

潤滑油：SAE30+白灯油(1:1)

油量：無給油、初期塗布

相手材：ターカロイ

測定結果は図6に示す通りであった。この図から、耐スカuffing性は順位1が比較例テスト片No. 2、順位2が比較例テスト片No. 3、実施例テスト片No. 4、順位3が比較例テスト片No. 1である。

【0015】これらの評価試験から、比較例テスト片No. 1のクロームメッキ皮膜は、耐摩耗性及び耐相手攻撃性が、比較例テスト片No. 2のCr, C₂-NiCr単層溶射皮膜は耐相手攻撃性が、比較例テスト片No. 3のトリバロイト800単層溶射皮膜は耐腐食性がそれぞれ不良であるが、実施例テスト片No. 4の複層溶射皮膜は耐腐食性、耐摩耗性、耐相手攻撃性、耐スカuffing性のすべてにおいて良好であり、欠点のないことが確かめられた。

【0016】

【発明の効果】上記のとおり、本発明のピストンリングは少なくとも外周摺動面に、Cr, C₂とNi-Cr合金のアンダーコート溶射層とトリバロイトのトップコート溶射層からなる皮膜を、高速酸素火炎(HVOF)溶射により形成したから、耐摩耗性及び耐スカuffing性については従来のものと同様であるが、耐腐食性及び耐*

*相手攻撃性については従来のものよりも優れているから、自動車用ディーゼルエンジンはもとより高度の耐腐食性が要求される船用ディーゼルエンジンにも使用することができるという格別の効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】は本発明の一実施例のピストンリングの断面図、

【図2】は本発明の別の実施例の図1に相当する図、

【図3】は高速酸素火炎溶射を実施するガンの模式的断面図、

【図4】は本発明の実施例及び比較例の耐腐食性試験の結果を示すグラフ、

【図5】は本発明の実施例及び比較例の耐摩耗性及び耐相手攻撃性試験の結果を示すグラフ、

【図6】は本発明の実施例及び比較例の耐スカuffing性試験の結果を示すグラフ、

【図7】は耐摩耗性及び耐相手攻撃性試験を実施する試験機の略図、

【図8】は耐スカuffing性試験を実施する試験機の略図、

【符号の説明】

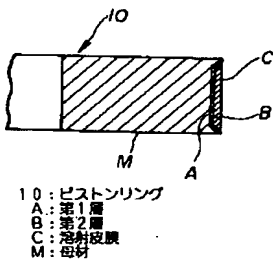
A：第一層、

B：第二層、M：母材、

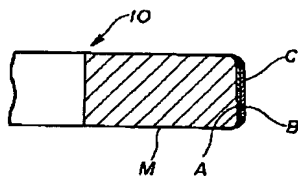
C：溶射皮膜、

10：ピストンリング

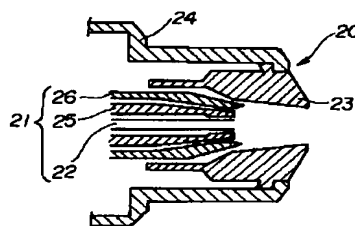
【図1】



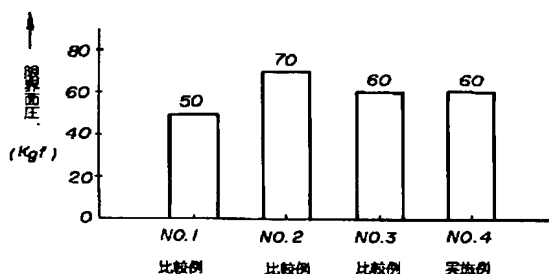
【図2】



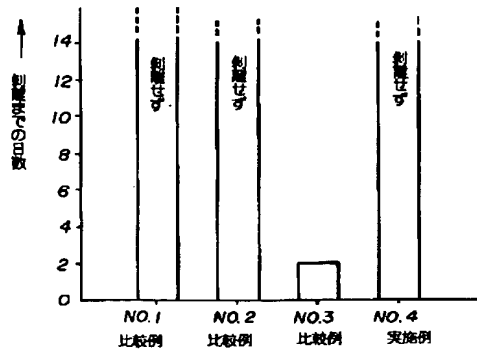
【図3】



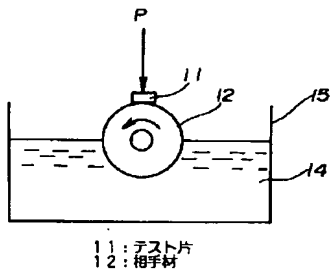
【図6】



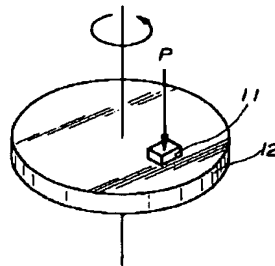
【図4】



【図7】



【図8】



【図5】

